

DERWENT-ACC-NO: 1979-39991B

DERWENT-WEEK: 197921

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Pretreatment of copper-zinc alloys - for subsequent coating, by heat treating and removing surface layer to predetermined depth

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1):

A process is claimed for pretreating a Cu/Zn alloy (esp. brass) substrate before coating, esp. before coating at high temp. and low pressure (e.g. by vacuum evapn., cathodic sputtering or chemical vapour deposition). The process comprises heat treating the surface to be coated at  $\geq 200$  degrees C and then removing a surface layer to a predetermined depth.

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 78 31424**

---

(54) **Procédé pour le traitement préalable de substrats en alliages de cuivre et de zinc.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). **C 23 C 13/00.**

(22) Date de dépôt ..... **7 novembre 1978, à 14 h 22 mn.**

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : ***Demande de brevet déposée en Suisse le 8 novembre 1977,  
n. 13.547/77 au nom de la demanderesse.***

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... **B.O.P.I. — «Listes» n. 22 du 1-6-1979.**

---

(71) Déposant : **Société dite : BALZERS AKTIENGESELLSCHAFT FÜR HOCHVAKUUMTECHNIK  
UND DUNNE SCHICHTEN, résidant dans la Principauté de Liechtenstein.**

(72) Invention de : **Hans Pulker.**

(73) Titulaire : ***Idem*** (71)

(74) Mandataire : **A. Thibon-Littaye, 11, rue de l'Etang, 78160 Marly-le-Roi.**

L'invention concerne un procédé pour le traitement préalable de substrats en alliages de cuivre et de zinc, par exemple des objets utilitaires en laiton ou des parties de tels objets, sur lesquels devra être déposé ultérieurement un revêtement constitué par un autre matériau. Les revêtements peuvent être réalisés sur les substrats de façon connue par évaporation sous vide, pulvérisation cathodique, dépôt chimique en phase vapeur (par exemple le procédé de décomposition en phase gazeuse) ou par voie électrolytique, et servent à modifier avantageusement la surface soit pour la protéger, dans le cas d'objets utilitaires, contre des influences chimiques corrosives, par exemple par action de l'atmosphère ou par suite d'une manipulation, soit pour leur conférer une dureté et une résistance à l'abrasion plus importantes ou une meilleure apparence.

Dans le cas de substrats en alliages de cuivre et de zinc, il apparaît maintenant un problème particulier, notamment lorsqu'au cours du dépôt du revêtement on ne peut pas éviter que la surface soit portée à une température supérieure à 100°C, ce qui est souvent le cas dans les procédés connus. Par exemple, dans le cas de l'évaporation sous vide, les surfaces du substrat sont réchauffées par le rayonnement provenant de la source d'évaporation ; dans le cas de la pulvérisation cathodique, elles sont réchauffées par les ions qui viennent les frapper ; dans le procédé de dépôt chimique en phase vapeur, il est la plupart du temps nécessaire de maintenir une température élevée déterminée ; et, dans le cas d'un procédé de dépôt électrolytique, un réchauffement peut être provoqué par le passage du courant.

Quoi qu'il en soit, lors d'un réchauffement trop important de substrats en alliages de cuivre et de zinc, il arrive également souvent, lorsqu'il n'y a pas de réchauffement au cours de la fabrication du revêtement, que l'adhérence laisse beaucoup à désirer. Ceci arrive notamment lorsque le dépôt se fait suivant un procédé sous vide, par exemple le procédé classique d'évaporation sous vide ou de pulvérisation cathodique, ou les procédés plus récents avec évaporation où il y a intervention d'ions (placage ionique) ou le procédé de dépôt chimique en phase vapeur sous vide.

Il est connu que des parties en alliages de cuivre et de zinc peuvent être tolérées dans des récipients sous vide lorsqu'elles ne sont pas chauffées et cela également seulement lors-

que le récipient est plus ou moins maintenu sous vide en permanence au moyen d'une pompe. Pour la même raison, de tels alliages ne sont pratiquement pas utilisables en tant que substrats dans la technique de dépôt sous vide d'un revêtement. Une cause de la mauvaise adhérence est la pression de vapeur élevée du zinc qui, à des températures supérieures à 150°C, est nettement plus élevée que la pression de vide nécessaire la plupart du temps pour la mise en oeuvre de procédés de dépôt sous vide de revêtements. De façon connue, les couches déposées avec des pressions trop élevées adhèrent mal et par conséquent la mauvaise adhérence toujours observée dans le cas du laiton est un phénomène naturel et inévitable. La présente invention se propose, par conséquent, de résoudre le problème de la préparation de substrats en alliages de cuivre et de zinc pour le dépôt ultérieur d'un revêtement souhaité constitué par un autre matériau de manière à obtenir une adhérence nettement meilleure.

Ce problème est résolu suivant l'invention grâce à un procédé pour pré-traiter des substrats en alliages de cuivre et de zinc qui doivent ensuite être munis d'un revêtement constitué par un autre matériau, de préférence sous vide et à une température élevée, procédé qui se caractérise en ce que l'on soumet tout d'abord la surface devant être munie du revêtement à un recuit sous vide à au moins 200°C, puis, avant le dépôt du revêtement souhaité, on enlève du substrat préalablement recuit une couche superficielle d'épaisseur prédéterminée.

Il s'est avéré de façon surprenante que, de ce fait, non seulement on peut déposer les revêtements habituels utilisés jusqu'ici (par exemple des placages d'or sur du laiton) à l'aide des procédés de fabrication connus en obtenant une bien meilleure adhérence, mais aussi qu'en outre il est possible de déposer des revêtements en alliages de cuivre et de zinc qui n'étaient pas envisageables jusqu'ici étant donné qu'ils s'enlevaient déjà au doigt et qu'à plus forte raison ils ne résistaient à aucun des tests d'usure courants. Comme on l'a vu, cela s'applique notamment aux revêtements devant être déposés sous vide.

Par exemple, des disques de laiton finement polis sont soumis à un recuit pendant deux heures, à 350°C, dans un four, à l'air et à la pression atmosphérique. Des surfaces des substrats ainsi traités, on enlève ensuite une couche d'environ 1 nm d'épaisseur, par lavage au moyen d'alcool éthylique. Ensuite, la sur-

face des substrats est encore polie avec un chiffon doux, ce qui en enlève encore une mince couche. Sur la surface ainsi traitée on peut maintenant déposer, dans une installation de dépôt sous vide et de façon connue en soi, un revêtement en nitrure de titane par évaporation réactive de titane dans une atmosphère d'azote. On obtient des revêtements très brillants couleur or qui se caractérisent par une dureté et une adhérence surprenantes. De tels revêtements peuvent également être réalisés de façon analogue à partir de nitrure de zirconium.

10 L'enlèvement de la couche superficielle peut se faire de différentes manières, à savoir, comme décrit ci-dessus, de la façon la plus simple par polissage ou par lavage de la surface au moyen d'un solvant, les agents de nettoyage habituels pour des surfaces métalliques pouvant être utilisés. Il est à remarquer  
15 que l'enlèvement de matériau à partir de la surface du substrat recuit n'a pas besoin de se poursuivre longtemps. La durée de polissage la plus appropriée peut facilement être déterminée au moyen d'un essai préalable. On ne doit pas enlever une épaisseur de couche totale de plus de 10 nm. La raison en est qu'il est possible que le traitement thermique préalable provoque un appauvrissement en zinc de l'alliage de cuivre et de zinc dans une mince zone superficielle du substrat, appauvrissement qui disparaît  
20 cependant lorsqu'on enlève une couche trop épaisse, de sorte qu'on retrouve la surface initiale riche en zinc. D'autre part, il est nécessaire d'enlever une certaine épaisseur ; un simple recuit des substrats ne suffit pas. Si on se borne au recuit dans le sens où il provoque un dégazage du substrat, et que l'on dépose le revêtement souhaité sur le substrat recuit sans autres mesures particulières, on obtient une mauvaise adhérence. Cependant, si, avant  
25 le dépôt du revêtement, on enlève une couche superficielle suffisamment mince pour que le revêtement déposé ultérieurement se trouve toujours sur une surface appauvrie en zinc, on obtient une bonne liaison, la pression de vapeur du zinc des zones plus profondes ne pouvant visiblement plus agir défavorablement lors de  
30 la réalisation du revêtement.

On remarquera encore que les phases opératoires mentionnées correspondant au recuit et à l'enlèvement ultérieur d'une couche à partir de la surface du substrat ne doivent pas être effectuées dans l'ordre contraire si on souhaite atteindre le résultat visé suivant l'invention. Il semble que la première phase opé-  
40

ratoire correspondant au recuit provoque une diminution avantageuse de la teneur en zinc de l'alliage au voisinage de la surface, mais simultanément la surface elle-même est influencée défavorablement de sorte qu'il peut même en résulter une adhérence  
5 plus mauvaise que celle qui est obtenue avec la surface non traitée. Cependant, si on enlève une mince couche de la surface du substrat cette influence désavantageuse semble disparaître. Toutefois, il faut, d'autre part, conserver une zone appauvrie en zinc. Il existe donc une valeur optimale pour l'épaisseur de la  
10 couche qui doit être enlevée, valeur qui permet d'obtenir la meilleure adhérence.

La présente invention n'est nullement limitée par la description qui précède et toute variante que pourrait en imaginer l'homme du métier en fait également partie.

### REVENDEICATIONS

1. Procédé pour le traitement préalable de substrats en alliages de cuivre et de zinc qui doivent être munis ultérieurement d'un revêtement constitué par un autre matériau, déposé de préférence sous vide et à une température élevée, caractérisé en ce qu'on soumet tout d'abord la surface devant être munie du revêtement à un recuit, au moins à 200°C, puis, avant le dépôt du revêtement souhaité, on enlève du substrat préalablement recuit une couche superficielle d'épaisseur prédéterminée.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat est recuit sous vide pendant au moins une heure, à au moins 250°C.

3. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on enlève une couche superficielle au moyen d'un solvant.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on enlève une couche superficielle par polissage mécanique.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on enlève du substrat une couche superficielle d'épaisseur maximale de 10 nm.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on enlève une première couche au moyen d'un solvant et on enlève une seconde couche par polissage mécanique.

7. Substrats traités tels qu'obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, avant ou après dépôt de revêtement ultérieur.